

CHLOROPRENE LATEX COMPOSITION AND ITS PREPARATION**Publication number:** JP2001049043 (A)**Also published as:****Publication date:** 2001-02-20

JP3979749 (B2)

Inventor(s): OBA HIROAKI; YAMAGUCHI MIKIO**Applicant(s):** DENKI KAGAKU KOGYO KK**Classification:**

- international: C08L11/02; C08C1/00; C08F2/24; C08F36/00; C08F36/18;
C08K3/12; C09J11/04; C09J11/08; C09J111/02; C08L11/00;
C08C1/00; C08F2/12; C08F36/00; C08K3/00; C09J11/00;
C09J11/02; C09J111/00; (IPC1-7): C08L11/02; C08C1/00;
C08F2/24; C08F36/18; C08K3/12; C09J11/04; C09J11/08;
C09J111/02; C08L11/02; C08L71/02; C08L93/04

- European:

Application number: JP19990226110 19990810**Priority number(s):** JP19990226110 19990810**Abstract of JP 2001049043 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chloroprene latex composition, excellent in initial adhesive performances, particularly in adhesive performances in a wet state, and also excellently balanced with heat resistance, and to provide a method for preparing the same. SOLUTION: This chloroprene latex composition is obtained by polymerizing chloroprene or chloroprene and a monomer copolymerizable therewith at a temperature lower than 30 deg.C, and contains at least one or more selected from among rosin acids, sodium rosinates and potassium rosinates, and sodium hydroxide and/or potassium hydroxide as well as 0.01-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. of chloroprene or chloroprene and the monomer copolymerizable therewith, of polyoxyalkylene alkyl ethers having an HLB of 10-17, the chloroprene polymer having a gel content of 3-40 wt.% and the weight-average mol.wt. of the sol being at least 400,000.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49043

(P2001-49043A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 11/02
 C 0 8 C 1/00
 C 0 8 F 2/24
 36/18
 C 0 8 K 3/12

識別記号

F I

C 0 8 L 11/02
 C 0 8 C 1/00
 C 0 8 F 2/24
 36/18
 C 0 8 K 3/12

テ-レコ-ド⁸(参考)
 4 J 0 0 2
 4 J 0 1 1
 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-226110

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(22)出願日 平成11年8月10日(1999.8.10)

(72)発明者 大場 宏昭

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

(72)発明者 山口 幹夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 クロロブレンラテックス組成物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 初期接着性能、特に湿润状態における接着性に優れ、かつ耐熱性とのバランスにも優れたクロロブレンラテックス組成物とその製造方法を提供する。

【解決手段】 クロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な単量体を30℃より低い温度で重合して得られ、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選択する1種または2種以上と、水酸化ナトリウムおよび/または水酸化カリウムとを含み、かつHLBが1.0～1.7のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類をクロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な単量体100重量部に対して0.01～1.0重量部含有し、クロロブレン重合体が3～40重量%のゲル分を含み、ゾルの重量平均分子量が40万以上であるクロロブレンラテックス組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な单量体を30℃より低い温度で重合して得られ、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上と、水酸化ナトリウムおよび/または水酸化カリウムとを含み、かつHLBが1.0～1.7のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類をクロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な单量体1.0重量部に対して0.01～1.0重量部含有し、クロロブレン重合体が3～40重量%のゲル分を含み、ゾルの重量平均分子量が40万以上であることを特徴とするクロロブレンラテックス組成物。

【請求項2】 クロロブレンラテックス中のナトリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%、カリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%であることを特徴とする請求項1記載のクロロブレンラテックス組成物。

【請求項3】 クロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な单量体1.0重量部に対して、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上を3～7重量部と、水酸化ナトリウムおよび/または水酸化カリウムを、クロロブレンラテックス中のナトリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%、カリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%になるようにして、連鎖移動剤の存在下に30℃より低い温度で单量体の転化率が8.0～9.5%まで重合し、かつHLBが1.0～1.7のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類をクロロブレンの重合前および/または重合後に0.01～1.0重量部添加することを特徴とするクロロブレンラテックス組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着剤として有効なポリクロロブレンラテックス組成物およびその製造方法に関する。さらに詳しくは初期接着性能、特に温潤状態における接着性能に優れ、かつ耐熱性とのバランスに優れた接着剤組成物を与えるクロロブレンラテックス組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリクロロブレンをベースとした接着剤は溶剤型が主流であった。しかし、近年溶剤型接着剤は製造や使用的際の有機溶剤による毒性、火気危険性、環境汚染などの問題から、脱溶剤化の要求が高まっている。

【0003】 脱溶剤化の手法としては、溶剤型接着剤をラテックス接着剤に代替する方法が有効と考えられ、各種ポリマーを使用したラテックス接着剤の検討が盛んに行われている。

【0004】 なかでもクロロブレンラテックス接着剤は、接合する被着体の双方に塗布し、これら接着剤層を乾燥した後に貼り合わせることにより、貼り合わせ直後から高い接着性を発現する。こうした特徴から水系コントラクト型接着剤として利用が期待されている反面、乾燥時間が必要となるために、接着剤を塗布してから接着するのに時間を要すること、また乾燥時間を短縮するには特殊な乾燥設備が必要となりコストアップにつながるなどの課題があつた。

【0005】 例えば特公昭51-139262号公報には、クロロブレン1.0重量部に対し、3～5重量部の長鎖脂肪酸またはロジン酸の塩類を乳化剤に用い、n-ドデシルカルボクタン0.09～0.15重量部の存在下で、該単量体を20℃より低温でアルカリ性乳化液中で重合を行い、单量体の転化率9.0～9.8%で重合を停止し、ゲル分4.0～9.0重量%を含有するポリクロロブレンのラテックスをつくり粘着付与樹脂を配合したポリクロロブレンラテックス接着剤の製造方法が開示されている。また特開昭51-136773号公報、特開昭52-992号公報、特開昭56-74108号公報、特開昭57-162709号公報にもロジン酸の塩類を使用したクロロブレンラテックスが開示されているが、これらの公報の実施例に従い作製されたラテックスは、初期接着性能、特に温潤状態における接着性能が不足しており、この改良が課題となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解決し、初期接着性能、特に温潤状態における接着性能に優れ、かつ耐熱性とのバランスにも優れたクロロブレンラテックス組成物とその製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく、観察検討を重ねた結果、30℃より低い温度で重合し、かつクロロブレン重合体が特定量のゲル分とゾルの重量平均分子量であり、ラテックス中にナトリウムイオンおよび/またはカリウムイオンを含み、かつHLBが1.0～1.7のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類を含有するクロロブレンラテックスにより、初期接着性能、特に温潤状態における接着性能に優れ、かつ耐熱性とのバランスにも優れたクロロブレンラテックス接着剤組成物が得られることを見だし、本発明の完成に至った。

【0008】 即ち本発明は、クロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な单量体を30℃より低い温度で重合して得られ、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上と、水酸化ナトリウムおよび/または水酸化カリウムとを含み、かつHLBが1.0～1.7のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類をクロロブレンまたはクロロブ

レン及びそれと共重合可能な単量体100重量部に対して0.01～1.0重量部含有し、クロロブレン重合体が3～40重量%のゲル分を含み、ゾルの重量平均分子量が40万以上であるクロロブレンラテックス組成物である。また、本発明は、クロロブレンラテックス中のナトリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%、カリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%である上記のクロロブレンラテックス組成物である。

【0009】更に、本発明は、クロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共重合可能な単量体100重量部に対して、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる2種または3種を3～7重量部と、水酸化ナトリウムおよび/または水酸化カリウムを、クロロブレンラテックス中のナトリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%、カリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15～1.0重量%になるように使用して、連続移動剤の存在下に30℃より低い温度で単量体の転化率が8.0～9.5%まで重合し、かつHLBが1.0～1.7のポリオキシアリケンアルキルエーテル類をクロロブレンの重合前および/または重合後に0.01～1.0重量部添加する上記のクロロブレンラテックス組成物の製造方法である。

【0010】以下本発明を詳細に説明する。本発明におけるクロロブレン重合体は、2-クロロ-1,3-ブタジエン（以下クロロブレンと記す）の単独重合体およびクロロブレンと共重合可能な他の単量体の1種以上を共重合して得られる共重合体である。

【0011】本発明におけるクロロブレンと共重合可能な単量体としては、例えば2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、ブタジエン、イソブレン、ステレン、アクリロニトリル、アクリル酸及びそのエステル類、メタクリル酸及びそのエチル類等が挙げられ、必要に応じてこれらを2種以上用いてもかまわない。

【0012】本発明におけるクロロブレン重合体のゲル分とは、トルエン溶媒に不溶な成分の含有率をいい、ゾルとはトルエン溶媒に可溶な成分をいう。本発明におけるクロロブレン重合体は、そのゲル分が3～40重量%の範囲にある。なお、ゲル分は下記の方法で求めることができます。クロロブレン重合体ラテックスを凍結乾燥し重量をAとする、23℃で20時間トルエンに溶解（0.6重量%に調整）し、遠心分離機を使用し、更に200メッシュの金網を用いて不溶分を分離する。ゲルを分離した残りをゾルとする。ゲルを風乾後110℃乾燥して重量をBとする。下記の式に従ってゲル分を算出する。

$$\text{ゲル分} = B / A \times 100 \quad (\%)$$

【0013】また本発明においては、クロロブレン重合体のゾル、即ちトルエン溶媒可溶成分の重量平均分子量

が重要な役割を果たし、本発明におけるクロロブレン重合体のゾルの重量平均分子量は40万以上である。重量平均分子量の好ましい範囲は45万以上120万以下である。

【0014】本発明においてクロロブレン重合体のゲル分、およびゾルの重量平均分子量を以上のように規定しているのは以下の理由による。

【0015】本発明における優れた初期接着性能の発現は、クロロブレン重合体が分子運動性に優れたゾルを多量に含むことによる。この為クロロブレンラテックス粒子間および接着界面におけるクロロブレン分子鎖の融合がすみやかに起こり、接着強度が瞬時に発現し、優れた初期接着性能を発現することが可能となる。クロロブレン重合体のゲル分が40重量%を越えると、この初期接着性能が大幅に低下する。

【0016】一方、これまでに知られている一般的なクロロブレンラテックス接着剤においては、ゲル分の低いクロロブレン重合体を使用した場合は耐熱性が劣る傾向があり、初期接着性と耐熱性的バランスに劣っていた。本発明においては、クロロブレン重合体のゲル分が3～40重量%、ゾルの重量平均分子量を40万以上することにより、優れた初期接着性能と耐熱性的バランスが優れたものとなる。ゲル分が3重量%未満、ゾルの重量平均分子量が40万未満の場合には耐熱性が著しく低下する。

【0017】なお本発明において、更に高度な初期接着性と耐熱性的バランス化が要求される場合にはゲル分は5～30重量%でありかつゾルの重量分子量は50万以上とすることが好ましい。

【0018】このようなクロロブレンラテックス接着剤を得るには、周知の重合方法を用いて、クロロブレン重合体のゲル分が3～40重量%、ゾルの重量平均分子量が40万以上となるよう調整すればよいか、高度な分子制御が必要となるため、以下の方法で調整することが好ましい。

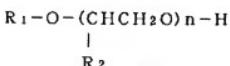
【0019】一般には、クロロブレンラテックスを得るには、水性乳化液中でラジカル重合する方法が簡便であり工業的に有利な方法である。この際に使用する乳化剤としては、例えばロジン酸の塩類、脂肪酸の塩類、アルキルベンゼンスルホン酸Naなどのアルキルスルホン酸塩、ラウリル硫酸Naなどのアルキル硫酸エチル塩のごときアニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤、カチオン系乳化剤、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子などが挙げられる。しかし、本発明においては、重合抑制剤、および初期接着性能、特に湿润状態における接着性能の観点から、少なくともロジン酸および/またはロジン酸塩を使用することが必要であり、ロジン酸、ロジン酸ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上と、水酸化ナトリウムおよび/または水酸化カリウムとを用いる。また、ロジン酸、ロジン酸

ナトリウムおよびロジン酸カリウムから選ばれる1種または2種以上をクロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な単量体100重量部に対して3~7重量部含み、かつ水酸化ナトリウムおよび/または水酸化カリウムをナトリウムイオン量とカリウムイオン量の合計量がロジン酸の中和量より過剰となるように使用することが好ましい。更に、これに上記の乳化剤の1種あるいは2種以上を併用しても構わない。

【0020】また、本発明においては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類のノニオン系乳化剤をクロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な単量体100重量部に対して0.01~1.0重量部を含有するのが好ましく、より好ましくは0.1~1.0重量部、更に好ましく葉は0.1~1.0重量部である。ロジン酸とポリオキシアルキレンアルキルエーテル類のノニオン系乳化剤を併用することにより、ラテックスの多価イオンに対する安定性や凍結・低温安定性を高めるのに有効であるほか、湿润状態における初期接着性能を高めることができる。なおポリオキシアルキレンアルキルエーテル類のノニオン系乳化剤は重合時あるいは重合後に添加することができる。ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類のノニオン系乳化剤としては、HLBが1.0~1.7の範囲であり、下記の構造を有するものである。

【0021】

【化1】



【0022】ここで、 R_1 は炭素数8~24のアルキル基、 R_2 はHまたは炭素数1~4のアルキル基である。特に、ポリ(エチレングリコール-ブロビレングリコール重合体)のアルキルエーテルが好ましい。

【0023】クロロブレン重合体のゲル分、及びゾルの分子量の制御は、①連鎖移動剤の使用とその使用量、②重合温度と、さらに③最終重合率の調整によって可能となる。

【0024】まず連鎖移動剤としては、クロロブレン重合体の製造に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。例えばn-ドデシルメタルカプタンやtert-ドデシルメタルカプタン等の長鎖アルキルメタルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等の公知の連鎖移動剤を使用することができる。なお、ゲル分、およびゾルの分子量制御面において長鎖アルキルメタルカプタン類またはジアルキルキサントゲンジスルフィド類の使用が好ましい。

【0025】次に重合触媒は、通常クロロブレンの乳化重合に用いられる過硫酸カリウム等の加硫触媒、第3-

ブチルヒドロペー-オキサイド等の有機過酸化物等が使用でき、特に限定されるものではない。またアントラキノンスルホン酸ナトリウムや、ホルムアミジンスルファン酸などを併用することでより円滑に重合反応を進めることができるものである。また重合温度については、一般的クロロブレンの乳化重合では0~5.5℃の範囲であることが重合制御上好ましいが、本発明におけるゲル分が3~4.0重量%、ゾルの重量平均分子量が40万以上のクロロブレン重合体を得るには、30℃より低い温度で重合する必要があり、5~20℃の低温で行なうことがより好ましい。より低温で重合を行うことにより、ゲル分を低く抑えかつゾルの重量平均分子量を大きくすることができます。また重合温度を低くすることにより、クロロブレン重合体鎖中の1,4-トランスクロス構造が増加し、結晶性の高いクロロブレン重合体を得ることができる。クロロブレン重合体の結晶化により、初期接着力が向上するほか、凝集力の高い接着剤層を得ることが可能となる。

【0026】本発明の製造方法において用いられるクロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な単量体の最終重合率は、8.0~9.5%の範囲であることが好ましく、この範囲の最終重合率とすることにより、目的のゲル分とゾルの重量平均分子量を有するクロロブレン重合体の制御が可能となる。最終重合率をこの範囲に制御するには、フェノチアジン、ヒドロキシアミン、ターシャリーブチルカテコールなどの重合停止剤を添加し、所定の最終重合率となるよう重合を停止すればよい。

【0027】またこの最終重合率において、目標とするゲル分、およびゾルの分子量を達成できるよう連鎖移動剤の添加量を調整すればよいが、例えば連鎖移動剤としてn-ドデシルメタルカプタンを使用した場合、その使用量をクロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な単量体100重量部当たり0.06~0.18重量部使用し、最終重合率を8.0~9.5%の範囲で重合することで達成できる。

【0028】本発明において、クロロブレンラテックスの固体分濃度は特に限定されるものではないが、4.5~6.5重量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは5.0~6.5重量%、更に好ましくは5.5~6.5重量%の範囲である。より高い固体分濃度とすることにより、より初期接着性に優れたラテックスとなる。特に湿润状態における接着に対して、高固体分化による接着性能の向上が顕著となる。なお、固体分濃度は、重合時のモノマー/水比あるいはモノマー/分添などにより調節できるほか、濃縮あるいは水等の添加により希釈することで、必要な濃度に制御することができる。濃縮の方法としては、減圧濃縮などがあるが、特に限定するものではない。

【0029】また本発明においては、このような高濃度ラテックスを取扱い易くし、また特に湿润状態における

高度な接着性能を発現するためには、乳化剤としてロジン酸を用い、更にラテックス中にナトリウムイオンとカリウムイオンを特定量含有することが好ましい。この際のロジン酸の使用量としてはクロロブレンまたはクロロブレン及びそれと共に重合可能な单量体1.0重量部に対して3~7重量部の範囲が好ましく、より好ましくは4~6重量部の範囲である。またラテックス中のナトリウムイオン量は、ラテックスの固形分あたり0.15~1.0重量%、より好ましくは0.3~1.0重量%、更に好ましくは0.5~1.0重量%であり、カリウムイオン量がラテックスの固形分あたり0.15~1.0重量%であることが好ましい。これにより低温安定性や放置中の層分離安定性に優れ、かつ貯蔵安定性に優れ、更に潤湿状態での接着性能に優れたクロロブレンラテックスを得ることができる。

【0030】本発明のクロロブレンラテックスにおいては、重合後にpH調整剤、凍結安定剤などの添加が可能である。また使用の際にその用途の要求特性に応じて、ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、 α -ビニン樹脂、 β -ビニン樹脂、デルベンフェノール樹脂、C5留分系石油樹脂、C9留分系石油樹脂、C5留分/C9留分系石油樹脂、DCPD系石油樹脂、アルキルフェノール樹脂、キシリソ樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂などの粘着付与樹脂を添加することが出来る。粘着付与樹脂の添加方法としては、接着剤組成物中に樹脂を均一に分散させるために、エマルジョンとしてから添加するのが好ましい。その他酸化亜鉛など金属性酸化物、炭酸カルシウムやシリカなどの無機充填剤、ジブチルフタレートやプロセスオイルなどの可塑剤・軟化剤、更に各種老化防止剤や加硫促進剤、イソシアネート類などの硬化剤、増粘剤などを任意に配合することができる。

【0031】本発明により得られたクロロブレンラテックス接着剤は、紙、木材、布、皮革、レザー、ゴム、プラスチック、フォーム、陶器、ガラス、セラミック、金属などの同種、あるいは異種の接合接着用として好適である。特に潤湿状態における接着性能に優れており、少なくとも片面が紙、木材、布、皮革、レザー、フォームなどの多孔質体である場合より高い接着性能が得られる。また接着時の施工方法に関しては、刷毛塗り、コテ塗り、スプレー塗布、ロールコーナー塗布などが可能であり、また潤湿状態での接着以外、例えば強制乾燥後のコンタクト接着にも優れた初期接着性能を発現し、耐熱性とのバランスにも優れる。

【0032】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。なお、以下の説明における部および%は重量基準によって示す。

【0033】実験例1

内容積3リットルの反応器を用い、窒素気流下で、水100部、酸価16.0の不均化ロジン酸5部、水酸化ナトリウム0.8部、水酸化カリウム0.3部、ホルムアルデヒドナフタレンスルホン酸縮合物のナトリウム塩0.3部、亜硫酸水素ナトリウムを0.3部仕込み、溶解後、攪拌しながらクロロブレン単量体100部とn-ドデシルメルカプタン0.14部を加えた。過硫酸カリウム0.1重量部を開始剤として用い、窒素雰囲気下10°Cで重合し、最終重合率が9.0%に達したところでフェノチアジンの乳濁液を加えて重合を停止した。減圧下で未反応単量体を除去した後、ノニオン系乳化剤A（商品名エマルゲンL S-106花王社製）を0.5部添加しクロロブレンラテックスを得た。更に減圧下で水分を蒸発させ濃縮を行い、固形分濃度が5.5重量%となるよう調整した。ラテックス中のナトリウムイオン（Naイオン）、カリウムイオン（Kイオン）については、各添加剤の含有量を全部合計し、ラテックス中の固形分に対する割合（%）で示した。

【0034】次に、このクロロブレンラテックスについて、以下の方法により低温安定性を確認した。

【生ラテックスの低温性】ラテックスを5°Cの霧囲気下に1週間放置し、その後のラテックスの状態を目視にて確認した。ラテックス状態が変わらないものを○、凝固または凝固物発生したものを×として示した。更にこのクロロブレンラテックスについて、表1に示した処方で接着剤組成物を調整し、以下の方法により接着性を評価した。

【初期接着強度】密度3.0kg/m³のウレタンフォーム（厚さ20mm×長さ50mm×幅50mm）を被着体に用い、23°C霧囲気下で70g/m²の接着剤をスプレー塗布した。塗布後23°C霧囲気中で1分間放置後、接着剤が未乾燥の状態で2個のウレタンフォームの接着面同士を重ね合わせ、厚さ4.0mmを1.0mmに圧縮して5秒間保持した。その後直ちに引張り試験機（引張り速度2.00mm/min）で接着面と垂直方向に引張り試験を行い強度を測定した。

【耐熱クリーピー試験】密度3.0kg/m³のウレタンフォーム（厚さ50mm×長さ100mm×幅100mm）を被着体に用い、23°C霧囲気下で70g/m²の接着剤をスプレー塗布した。塗布後23°C霧囲気中で1分間放置後、接着剤塗布面を揃むよう（厚さ方向を折りたたむように）に接着し、60°C霧囲気下で4時間放置した。放置後、接着状態を保持したものを○、接着面が開放したものを×と表示した。

【0035】また得られたクロロブレン重合体のゲル分及びゾルの分子量を下記の方法に従い測定した。

【ゲル分測定】ラテックス試料を凍結乾燥し精粹してAとした。23°Cで20時間、トルエンで溶解（0.6%に調製）し、遠心分離機を使用し、更に200メッシュの金網を用いてゲル分を分離した。ゲル分を風乾後1.1

0℃密閉気下で、1時間乾燥し、精粹してBとした。ゲル分は下式に従がって算出した。

$$\text{ゲル分} = \frac{B}{A} \times 100 \quad (\%)$$

【0036】〔分子量測定〕下記の条件でGPC測定を行った。分子量の算出はポリスチレン換算で求めた。試料は分離したゾルを0.1%THF溶液に調製した。

カラム: PLゲル 10 μm GUARD+

カラムサイドゲル 5 m²μm² M_w用 GELBAR 3本
D)、7.5 mmφ × 300 mm (Mixed-B)

カラム温度: 35°C

溶媒: THF、流速速度: 1 ml/min

検出器: S1 MADZU RID-6 A

【0037】クロロブレンラテックスAのゲル分は1.0%、ゾル分の重量平均分子量(M_w)は66万であった。

【0038】実施例2

実施例1において、ノニオン系乳化剤Aの代わりにノニオン系乳化剤B(商品名エマルゲンLS-114 花王社製)を使用し、実施例1同様にクロロブレンラテックスを製造し、評価した。

【0039】実施例3

実施例1において、ノニオン系乳化剤Aの代わりにノニオン系乳化剤C(商品名エマルゲンMS-110 花王社製)を使用し、実施例1同様にクロロブレンラテックスを製造し、評価した。

【0040】比較例1

実施例1において、ノニオン系乳化剤Aの代わりにノニオン系乳化剤D(商品名エマルゲン105 花王社製)を使用し、実施例1同様にクロロブレンラテックスを製造し、評価した。

【0041】比較例2

実施例1において、ノニオン系乳化剤Aの代わりにノニオン系乳化剤E(商品名エマルゲンA500 花王社製)を使用し、実施例1同様にクロロブレンラテックスを製造し、評価した。

【0042】比較例3

実施例1において、ノニオン系乳化剤を使用せずに、実施例1同様にクロロブレンラテックスを製造し、評価した。

【0043】実施例4

実施例1において、水酸化ナトリウムを0.6部、水酸化カリウムを0.5部として、実施例1同様にクロロブレンラテックスを製造し、評価した。結果を表2に示した。

【0044】実施例5

実施例1において、重合温度を15°Cとしてクロロブレンラテックスを製造し、評価した。結果を表2に示した。

【0045】実施例6

実施例5において、重合率を80%としてクロロブレンラテックスを製造し、評価した。結果を表2に示した。

【0046】比較例4

実施例1において、n-ドデシルメルカプタンを0.04部として、実施例1同様にクロロブレンラテックスを製造し、評価した。

【0047】比較例5

実施例1において、n-ドデシルメルカプタンを0.3部として、実施例1同様にクロロブレンラテックスを製造し、評価した。

【0048】

【表1】

分岐処方 (部)	クロロブレン	実施例1		実施例2		実施例3		比較例1		比較例2		比較例3	
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
コートドジラリウム	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
純水	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
不均化ロジン酸	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水酸化カリウム	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水酸化カリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
重碳酸水素ナトリウム	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
3-メチルビドロブレンの複合物のカーブ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ノニオン系乳化剤A ¹¹	0.5												
ノニオン系乳化剤B ¹²		0.5											
ノニオン系乳化剤C ¹³			0.5										
ノニオン系乳化剤D ¹⁴				0.5									
ノニオン系乳化剤E ¹⁵					0.5								
N a イオン K イオン (%)	0.63 0.27												
分岐混合条件													
重合温度 ℃	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
重合率 %	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
チャック性状													
界面分離度 W t %	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
ゲル含有量 %	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
1/10分のMw × 10 ⁻⁴	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
生ラテックスの低湿度 (5°C × 1週間)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
接着剤配合処方													
ラテックス	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
D B P ¹⁶	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
グリシン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
接着剤pH (20°C)	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
接着試験結果													
初期接着強度 N/cm ²	1.9	1.8	2.0	2.0	0.8	0.8	0.7	1.6	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
耐熱クリープ(60°C × 4時間)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

【0049】

【表2】

分岐処方 (部)	クロロブレン	実施例4		実施例5		実施例6		比較例4		比較例5	
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
コートドジラリウム	0.14	0.14	0.12	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
純水	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
不均化ロジン酸	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水酸化カリウム	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水酸化カリウム	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
重碳酸水素ナトリウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
3-メチルビドロブレンの複合物のカーブ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ノニオン系乳化剤A ¹¹	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
N a イオン K イオン (%)	0.50 0.43	0.53 0.27	0.63 0.27								
分岐混合条件											
重合温度 ℃	10	15	15	15	10	10	10	10	10	10	10
重合率 %	90	90	80	90	90	90	90	90	90	90	90
チャック性状											
界面分離度 W t %	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
ゲル含有量 %	17	21	9	68	0	68	0	68	0	68	0
1/10分のMw × 10 ⁻⁴	60	66	73	54	30	54	30	54	30	54	30
生ラテックスの低湿度 (5°C × 1週間)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着剤配合処方											
ラテックス	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
D B P ¹⁶	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
グリシン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
接着剤pH (20°C)	8.8	8.9	9.1	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
接着試験結果											
初期接着強度 N/cm ²	1.7	1.8	1.6	1.1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
耐熱クリープ(60°C × 4時間)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

【0050】表1、2における添加剤は下記の通り。

- ノニオン系乳化剤A ; エマルゲンL S - 1 0 6 (ボリエチレングリコール-ブロビレングリコール) アルキルエーテル、H L B = 1 2 . 5 , 花王社製)
- ノニオン系乳化剤B ; エマルゲンL S - 1 1 4 (ボリエチレングリコール-ブロビレングリコール) アルキルエーテル、H L B = 1 4 . 0 , 花王社製)
- ノニオン系乳化剤C ; エマルゲンMS - 1 1 0 (ボリエチレングリコール-ブロビレングリコール) アルキルエーテル、H L B = 1 2 . 7 , 花王社製)

4) ノニオン系乳化剤D ; エマルゲン-1 0 5 (ボリオキシエチレンラウリルエーテル, H L B = 9 . 7 , 花王社製)

5) ノニオン系乳化剤E ; エマルゲン-A 5 0 0 (ボリオキシエチレン誘導体H L B = 1 8 . 0 , 花王社製)

6) D B P ; ジブチルフタレート、大日本インキ化学社製

【0051】

【発明の効果】以上の中実施例と比較例の比較より、本発明のクロロブレンラテックスは、低温安定性に優れ、ま

たこれから得られる接着剤組成物は、初期接着性、特に
溼潤状態における接着性能に優れ、かつ耐熱性とのパラ
ンスが良好なことが明かであり、本発明は合板など木材

接着、ウレタンフォームの接着、紙材などの接着に特に
好適な接着剤組成物を与えるクロロブレンラテックスを
提供することが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マークド' (参考)
C 0 9 J 11/04		C 0 9 J 11/04	
11/08		11/08	
111/02		111/02	
//(C 0 8 L 11/02			
71:02			
93:04)			

F ターム(参考) 4J002 AC091 AF022 CH053 DE056
GJ01 HA07
4J011 KA15 KA21 KA25 KB02 KB04
KB05 KB29
4J040 BA202 CA141 HA146 HB15
JA03 KA18 KA38 LA01 LA06
LA08 QA02 QA03